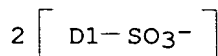
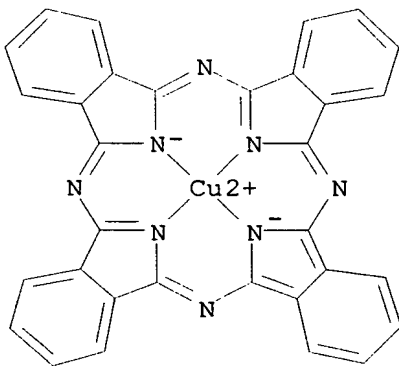


L23 ANSWER 6 OF 6 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS  
 AN 1965:22915 HCAPLUS  
 DN 62:22915  
 OREF 62:4146d-f  
 TI Phthalocyanine dye  
 IN Kujawski, Andrzej; Lewicka, Krystyna  
 PA Instytut Przemyslu Organicznego  
 SO 4 pp.  
 DT Patent  
 LA Unavailable  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	PL 48087		19640229	PL	19610424
GI	For diagram(s), see printed CA Issue.				
AB	(4-H <sub>2</sub> NNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (I) (42.8 g.) in 500 g. Me <sub>2</sub> CO and 100 g. pyridine was treated with 0.05 mole CuPc(SO <sub>2</sub> Cl) <sub>4</sub> (Pc = phthalocyanine residue) at 20°. After 12 hrs. Me <sub>2</sub> CO was distilled, the residue diluted with hot H <sub>2</sub> O, filtered, and washed with hot H <sub>2</sub> O to remove excess I and give 51.5 g. (82% yield) CuPc[(SO <sub>2</sub> NHNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHNH <sub>2</sub> -4)-4] <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> (II). II (0.02 mole) was dissolved in 500 ml. H <sub>2</sub> O by addition of NaOH, 0.06 mole AcCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et added dropwise at 60° during 0.5 hr., 10 g. 40% aqueous NaOH added, the mixture heated to boiling and held 1 hr., cooled to 60-70°, acidified, and the precipitate filtered and washed to give 23.6 g. III.				
IT	108370-81-6, Copper, [tetrahydrogen phthalocyaninetetrasulfonato(2-)], bis[2-[4'-(3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)-4-biphenyl]hydrazide]- (preparation of)				
RN	108370-81-6 HCAPLUS				
CN	Copper, [tetrahydrogen phthalocyaninetetrasulfonato(2-)]-, bis[2-[4'-(3-methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)-4-biphenyl]hydrazide] (7CI) (CA INDEX NAME)				

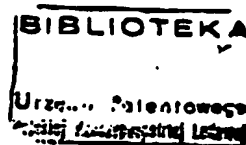
PAGE 1-A



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

22907



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 48087

Kl. 42.8/01  
Kl. internat. C 07 d 49/14

Instytut Przemysłu Organicznego\*)

Warszawa, Polska

### Sposób wytwarzania pochodnych 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu

Patent trwa od dnia 24 kwietnia 1961 r.

Znane są sposoby otrzymywania pochodnych 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu zawierających rdzeń ftalocyjaniny metalu na drodze kondensacji pochodnych aminowych 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu z czterosulfochlorkiem ftalocyjaniny metalu.

Stwierdzono, że nowe pochodne 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu o ogólnym wzorze 1, w którym MeFc oznacza ftalocyjaninę metalu, n oznacza 1, 2, 3 lub 4, X — fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenomocznik, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon lub produkty ich podstawienia, otrzymuje się, kondensując 1 gramocząsteczkę czterosulfochlorku ftalocyjaniny metalu z 1-4 gramocząsteczkami pochodnej dwuhydrazynowej o ogólnym wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a następnie otrzymany produkt kondensuje się

z estrem kwasu acetylooctowego i cyklizuje, w wyniku czego w każdej wolnej grupie hydrazyny powstaje pochodna 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu.

Kondensację sulfochlorku ftalocyjaniny metalu z pochodną dwuhydrazyny o ogólnym wzorze 2 prowadzi się w środowisku wodnym lub rozpuszczalników organicznych lub w mieszaninie wody i rozpuszczalników organicznych w zależności od właściwości stosowanej pochodnej, w wyniku czego otrzymuje się związek o ogólnym wzorze 3, w którym MeFc, X, n mają znaczenie jak we wzorze 1.

Otrzymane sposobem według wynalazku związki znajdują zastosowanie do barwienia włókien celulozowych metodą barwienia lodowego i do druku w mieszaninie ze stabilizowanymi związkami dwuazoniowymi.

\*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Andrzej Kujawski i Krystyna Lewicka.

Przykład 42,8 g (0,2 mola) dwufenyleno-4,4'-dwuhydrazyny rozpuszcza się w 500 g acetonu i 100 g pirydyny. Do tego roztworu dodaje się

BEST AVAILABLE COPY

0,05 mola czterosulfochlorku ftalocyjaniny miedzi. Kondensację prowadzi się w ciągu 12 godzin w temperaturze około 20°C. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się aceton, a pozostałość rozcieńcza gorącą wodą, odsącza i przemyma gorącą wodą celem odmycia dwufenyleno-4,4'-dwyhydrazyny. Uzyskuje się 51,5 g związku o wzorze 1 (82% wydajności), w którym X oznacza dwufenylen, n = 2, Fc ftalocyjaninę miedzi.

0,02 mola związku o wzorze 1, w którym X, n, Fc oznacza jak wyżej, rozpuszcza się w 500 ml wody z dodatkiem ługu sodowego i w temperaturze 60°C wkrapią się 0,06 mola = 7,9 g estru acetylooctowego w ciągu 1/2 godz. Po wdropleniu dodaje się 10 g 40%-owego ługu sodowego, ogrzewa do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny celem przeprowadzenia cyklizacji uprzednio wytworzonego hydrazonu. Wykwasza się w temperaturze 60 — 70°C, odsącza i przemyma gorącą wodą. Uzyskuje się 23,6 g związku o wzorze 3, w którym Fc, X, n oznaczają jak wyżej. Uzyskany produkt daje przy barwieniu lodowym czyste zielenie, trwałe na światło i czynniki mokre.

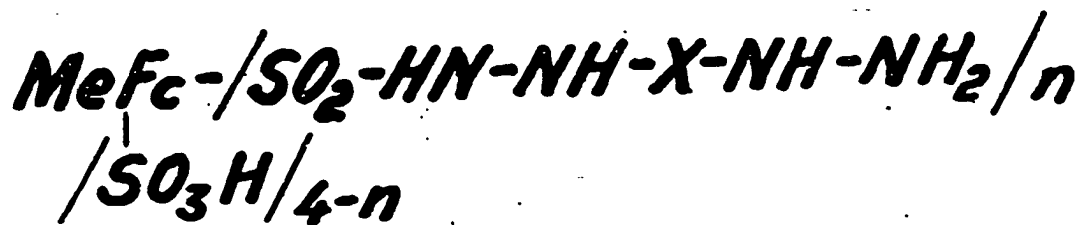
#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolonu o ogólnym wzorze 1, w którym MeFc oznacza ftalocyjaninę metalu, n oznacza 1, 2, 3 lub 4, X — fenylen, dwufenylen, 1,2-dwufenylenoetylen, dwufenylenomocznik, dwufenylenometan, dwufenylenosulfon lub produkty ich podstawienia, znamienny tym, że i gramocząsteczkę czterochlorku ftalocyjaniny metalu kondensuje się z 1—4 gramocząsteczkami pochodnej dwuhydrazyny o ogólnym wzorze 2, w którym X ma znaczenie takie jak we wzorze 1, a następnie otrzymaną pochodną ftalocyjaniny metalu o ogólnym wzorze 3, w którym X, n i MeFc mają znaczenie takie jak we wzorze 1, kondensuje się z równoważną ilością estru acetylooctowego i wreszcie produkt kondensacji alkaliczuje się i poddaje cyklizacji przez ogrzewanie w temperaturze wrzenia w środowisku wody lub organicznego rozpuszczalnika lub mieszaniny wody i organicznego rozpuszczalnika.

Instytut Przemysłu  
Organicznego

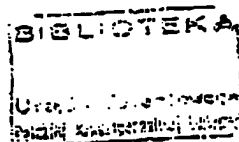
BEST AVAILABLE COPY





*Wzór 3*

BEST AVAILABLE COPY



Z.G. „Ruch”, W-wa, zam. 11-04 nakład 250 egz.